

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 septembre 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/65623 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 8/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00624

(22) Date de dépôt international : 2 mars 2001 (02.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/02765 3 mars 2000 (03.03.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
MARSACQ, Didier [FR/FR]; 9 bis, route des grottes

Pétrifiantes, F-37510 Savonnières (FR). JOUSSE, Franck  
[FR/FR]; 56 ter, rue d'Amboise, F-37000 Tours (FR).  
PINERI, Michel [FR/FR]; Chemin de la Croix-Verte,  
F-38330 Montbonnot (FR). MERCIER, Régis [FR/FR];  
17, avenue Joannes-Gazagne, F-69540 Igny (FR).

(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; Brevatome, 3, rue du  
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : CA, JP, US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ELECTRODE-MEMBRANE ASSEMBLIES, RESULTING ASSEMBLIES AND FUEL  
CELLS COMPRISING SAME

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ASSEMBLAGES ELECTRODE - MEMBRANE, ASSEMBLAGES AINSI OB-  
TENUS ET PILES A COMBUSTIBLE COMPRENANT CES ASSEMBLAGES

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing an assembly comprising at least an electrode having an active surface, and a heat-stable polymer membrane, comprising the following steps which consist in: a) pouring on a support a heat-stable polymer so as to obtain a heat-stable polymer solution film; then b) partly drying said heat-stable polymer solution film by evaporating the solvent from said solution; c) depositing an electrode on the surface of said heat-stable polymer solution film, during the drying process, before it is completely dry, the active surface of the electrode facing said surface, so as to obtain an assembly comprising a heat-stable polymer membrane and said electrode; d) completely drying said assembly resulting from step c); then e) separating the assembly comprising said membrane and said electrode from the substrate. The invention also concerns electrode-membrane and electrode-membrane-electrode (EME) assemblies obtained by said method and a fuel cell comprising said assemblies.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un assemblage comprenant au moins une électrode présentant une face active, et une mem-  
brane en un polymère thermostable, dans lequel on effectue les étapes suivantes: a) on coule sur un support une solution d'un  
polymère thermostable de façon à obtenir un film de solution de polymère thermostable; puis b) on sèche partiellement ledit film de  
solution de polymère thermostable par évaporation du solvant de ladite solution; c) on dépose une électrode sur la surface dudit film  
de solution de polymère thermostable, en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de l'électrode faisant  
face à ladite surface, de façon à obtenir un assemblage comprenant une membrane en polymère thermostable et ladite électrode; d)  
on sèche complètement ledit assemblage obtenu lors de l'étape c); puis e) on décolle l'assemblage comprenant ladite membrane et  
ladite électrode du substrat. Assemblages électrode - membrane et électrode - membrane - électrode (EME) obtenus par le procédé  
et pile à combustible comprenant ces assemblages.



WO 01/65623 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'ASSEMBLAGES ELECTRODE - MEMBRANE, ASSEMBLAGES AINSI OBTENUS ET PILES A COMBUSTIBLE COMPRENANT CES ASSEMBLAGES

### DESCRIPTION

10                   La présente invention a trait à un procédé de préparation d'assemblages électrode - membrane et électrode - membrane - électrode et aux assemblages ainsi obtenus.

                  Ces assemblages sont plus précisément des  
15 assemblages électrode - membrane - électrode, dans lesquels les membranes sont des membranes polymères, échangeuses d'ions, de tels assemblages trouvent plus particulièrement leur application dans les piles à combustible, notamment les piles à combustible à basses  
20 températures fonctionnant généralement depuis la température ambiante, jusqu'à environ 100°C, telles que les piles à combustible à membrane échangeuse de protons fonctionnant soit avec le couple gazeux (H<sub>2</sub>/oxygène de l'air), connu sous le nom de PEMFC, soit  
25 avec le couple méthanol/oxygène de l'air, connu sous le nom de DMFC (« Direct Methanol Fuel Cell », en anglais).

                  En conséquence, l'invention a également trait à un dispositif de pile à combustible, en  
30 particulier du type à électrolyte solide, comprenant au

moins un desdits assemblages électrode - membrane - électrode.

Le domaine technique de l'invention peut ainsi être défini comme celui des piles à combustible, en particulier des piles à combustible du type à électrolyte solide.

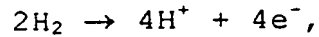
Les piles à combustible du type à électrolyte polymère solide trouvent, en particulier, leur application dans les véhicules électriques qui font actuellement l'objet de nombreux programmes de développement, afin d'apporter une solution à la pollution causée par les véhicules à moteur thermique.

Les piles à combustible à électrolyte polymère solide pourraient permettre, en jouant le rôle de convertisseur d'énergie électrochimique, associé à un réservoir d'énergie embarquée, par exemple de l'hydrogène ou un alcool, de surmonter les problèmes, notamment de temps de recharge et d'autonomie, liés à l'utilisation de batteries dans les véhicules électriques.

L'assemblage schématique d'une pile à combustible, permettant la production d'énergie électrique, est représenté en partie sur la figure 1 jointe.

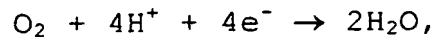
L'élément essentiel d'une telle pile est une membrane de type échangeuse d'ions, plus précisément une membrane échangeuse de protons, formée d'un électrolyte solide polymère, plus précisément d'un polymère conducteur protonique (1) ; cette membrane sert à séparer le compartiment anodique (2), où se

produit l'oxydation du combustible, tel que l'hydrogène  $H_2$  (4), selon le schéma :



5

du compartiment cathodique (3), où l'oxydant, tel que l'oxygène de l'air  $O_2$  (5) est réduit, selon le schéma :



10

avec production d'eau (6), tandis que l'anode et la cathode sont reliées par un circuit extérieur (10). L'eau ainsi produite circule entre les deux compartiments par électro-osmose et par diffusion (flèches 11, 12).

15

Les électrodes volumiques (13), conductrices, électroniques, placées de part et d'autre de la membrane, comprennent généralement une zone active (14) et une zone diffusionnelle (15). La zone active, prévue généralement sur l'une des surfaces de l'électrode, est constituée d'un feutre poreux téflonné, chargé de noir de carbone ou de graphite poreux, recouvert d'un métal noble finement divisé (16) (par exemple, sous forme de grains), tel que le platine, et d'un mince dépôt de polymère conducteur ionique, de structure généralement similaire à celle de la membrane. La zone diffusionnelle (15) est quant à elle, constituée d'un matériau poreux, par exemple du même feutre poreux téflonné, chargé de noir de carbone, ou du même graphite poreux, rendu hydrophobe par

20  
25  
30

l'intégration d'un polymère hydrophobe, tel que le PTFE. Le caractère hydrophobe permet l'évacuation de l'eau liquide. Le métal noble, tel que le platine, situé dans la zone active, permet soit d'oxyder  
5 l'hydrogène ou le méthanol à l'anode, soit de réduire l'oxygène à la cathode.

Les protons produits à l'anode, par oxydation, par exemple de l'hydrogène, en surface des grains de métal noble, tel que le platine, sont  
10 transportés (9) au travers de la membrane jusqu'à la cathode où ils se recombinent avec les ions produits par la réduction, par exemple de l'oxygène de l'air pour donner de l'eau (6).

Les électrons, ainsi produits (17),  
15 permettent d'alimenter, par exemple, un moteur électrique (18) placé dans le circuit extérieur (10), avec comme seul sous-produit de la réaction, de l'eau.

L'ensemble membrane et électrodes est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du  
20 millimètre, appelé « assemblage électrode - membrane - électrode (EME) » et chaque électrode est alimentée par l'arrière, par exemple à l'aide d'une plaque cannelée, par les gaz.

Les densités de puissance obtenues par  
25 cette recombinaison et qui sont généralement de l'ordre de 0,5 à 2 W/cm<sup>2</sup>, dans le cas où l'on met en oeuvre de l'hydrogène et de l'oxygène, nécessitent l'association de plusieurs de ces structures électrode volumique-membrane-électrode volumique pour obtenir,  
30 par exemple les 50 kW nécessaires à un véhicule électrique standard.

Autrement dit, il est nécessaire d'assembler un nombre important de ces structures, dont les surfaces élémentaires peuvent être de l'ordre de 20 x 20 cm<sup>2</sup>, pour obtenir la puissance voulue, 5 notamment dans le cas où la pile à combustible est mise en œuvre dans un véhicule électrique.

Dans ce but, chaque ensemble formé de deux électrodes et d'une membrane, définissant une cellule élémentaire de la pile à combustible, est ainsi disposé 10 entre deux plaques étanches (7, 8) qui, d'une part, assurent la distribution de l'hydrogène, côté anode et, d'autre part, de l'oxygène côté cathode. Ces plaques sont appelées des plaques bipolaires.

La membrane conductrice ionique est 15 généralement une membrane organique contenant des groupes ioniques qui, en présence d'eau, permettent la conduction des protons (9) produits à l'anode par oxydation de l'hydrogène.

L'épaisseur de cette membrane est de 20 quelques dizaines à quelques centaines de microns et résulte d'un compromis entre la tenue mécanique et la chute ohmique. Cette membrane permet également la séparation des gaz. La résistance chimique et électrochimique de ces membranes permet, en général, un 25 fonctionnement en pile sur des durées supérieures à 1 000 heures.

Le polymère constituant la membrane doit donc remplir un certain nombre de conditions relatives à ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et 30 électriques.

Le polymère doit tout d'abord pouvoir donner des films minces, de 50 à 100 micromètres, denses, sans défauts. Les propriétés mécaniques, module de contrainte à la rupture, ductilité, doivent le rendre compatible avec les opérations d'assemblage comprenant, par exemple, un serrage entre des cadres métalliques.

Les propriétés doivent être préservées en passant de l'état sec à l'état humide.

Le polymère doit avoir une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'hydrolyse et présenter une bonne résistance à la réduction et à l'oxydation jusqu'à 100°C. Cette stabilité s'apprécie en terme de variation de résistance ionique, et en terme de variation des propriétés mécaniques.

Le polymère doit enfin posséder une forte conductivité ionique, cette conductivité est apportée par des groupements acides forts, tels que des groupements acides phosphoriques, mais surtout sulfoniques reliés à la chaîne du polymère. De ce fait, ces polymères seront généralement définis par leur masse équivalente, c'est-à-dire par le poids de polymère en gramme par équivalent acide.

A titre d'exemple, les meilleurs systèmes développés actuellement sont capables de fournir une puissance spécifique de  $1 \text{ W.cm}^{-2}$ , soit une densité de courant de  $2 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 0,5 Volts.

Les polymères les plus utilisés actuellement sont des copolymères thermoplastiques fluorés sulfonés dont la chaîne principale linéaire est

perfluorée et dont la chaîne latérale porte un groupement acide sulfonique.

Ces copolymères thermoplastiques sont disponibles dans le commerce sous la marque déposée de  
5 NAFION® de la Société Du Pont, ou ACIPLEX-S® de la Société Asahi Chemical, d'autres sont expérimentaux, produits par la Société DOW pour la fabrication de la membrane dénommée "XUS".

On a vu que les réactions électrochimiques,  
10 décrites par les opérations mentionnées ci-dessus, mettent en jeu des protons provenant de la membrane, des électrons, le catalyseur situé sur l'une des surfaces de l'électrode et enfin soit le réducteur, tel que l'hydrogène, soit l'oxydant, tel que l'oxygène de  
15 l'air, ces réactions se produisant essentiellement à la limite ou interface entre la membrane et l'électrode.

Il est donc clair que les performances d'un assemblage électrode-membrane et donc de la pile à combustible sont étroitement liées à la qualité de  
20 l'interface électrode - membrane, dont dépend fondamentalement la probabilité de présence simultanée dans cette zone des différentes espèces, citées ci-dessus. Le procédé de fabrication des ensembles ou assemblages électrode - membrane - électrode a une  
25 influence décisive sur la qualité de l'interface électrode - membrane.

La fabrication des ensembles électrode - membrane - électrode (EME) n'est pas ou très peu décrite dans la littérature. En effet, il s'agit le  
30 plus souvent d'un savoir-faire propre à chaque



laboratoire ou industriel, impliqué dans la fabrication de piles à combustible.

Le procédé de fabrication des EME, le plus souvent cité, consiste à réaliser les ensembles EME par passage à chaud des électrodes en vis-à-vis sur la  
5 membrane échangeuse de protons, ladite membrane ayant été préalablement, séparément préparée, généralement par coulée, et complètement séchée.

Cette technique est communément employée  
10 dans le cas des membranes échangeuses de protons, les plus couramment utilisées à l'heure actuelle et déjà mentionnées ci-dessus ; à savoir, les membranes en polymère de type NAFION®.

Pour fabriquer les ensembles EME, les  
15 électrodes sont préalablement imprégnées, par exemple, d'une solution de NAFION®, puis sont pressées à chaud, entre 120° et 150°C, sur les deux faces de la membrane. Le caractère thermoplastique du NAFION® et l'imprégnation des électrodes, à l'aide d'un polymère  
20 identique à celui qui compose la membrane permettent d'obtenir une excellente qualité de l'interface électrode - membrane, aussi bien du point de vue des propriétés mécaniques, représentées par une excellente adhésion, que de celui de la surface d'échange  
25 protons - électrodes.

Les performances électrochimiques de piles à combustible incorporant de tels assemblages sont donc satisfaisantes.

Toutefois, ce procédé de fabrication des  
30 ensembles EME présente plusieurs inconvénients

majeurs : en premier lieu, ce procédé est difficilement industrialisable et les polymères de type NAFION® sont extrêmement coûteux. Or, dans l'optique du développement de piles à combustible utilisables pour la traction automobile, un autre problème essentiel, désormais bien identifié par les experts, est le coût de la membrane, ce dernier est avec celui des plaques bipolaires le facteur prépondérant influençant le prix de revient de la pile à combustible.

En 1995, le coût des membranes produites ou en développement est de l'ordre de 3 000 à 3 500 F/m<sup>2</sup> et l'on estime qu'il faut diviser ce coût par 10, voire par 20, pour assister à un développement industriel des piles à combustible pour l'industrie automobile.

Dans une perspective d'abaissement des coûts, des poly 1,4-(diphényl-2,6)-phényléther sulfonés sur la chaîne principale, des polyéthersulfones et polyéthercétones ont été synthétisés et testés sans réellement rivaliser avec les membranes fluorées en ce qui concerne les performances instantanées et la durabilité.

Afin de fournir des membranes répondant aux conditions relatives, notamment à leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques, tout en présentant un coût de fabrication nettement plus faible que celui, prohibitif des membranes perfluorées, décrits plus haut, ont été développés de nouveaux polymères en polyimides sulfonés qui sont décrits dans le document FR-A-2 748 485.

Or, le procédé, décrit plus haut, n'est pas adapté aux autres types de membranes, c'est-à-dire aux

membranes qui ne sont pas en un polymère thermoplastique, tel que le NAFION®.

En particulier, le procédé employé dans le cas des membranes NAFION® ne convient absolument pas aux membranes qui sont composées d'un polymère sulfoné à squelette thermostable, polymère parmi lesquels, on peut citer les polyimides, les polyéthersulfones, les polyétheréthercétone, les polybenzoxazoles, les polybenzimidazoles, les polyphénylènes et leurs dérivés, etc..

En effet, de telles membranes ne possèdent ni le caractère thermoplastique, ni la structure chimique du NAFION® et elles ne présentent donc aucune affinité pour l'électrode imprégnée d'une solution de NAFION® et la qualité de l'interface électrode - membrane est médiocre.

En outre, dans le cas où la membrane est un polymère thermostable, le procédé implique l'emploi de plusieurs composés, à savoir un polymère sulfoné thermostable pour la membrane échangeuse de protons et une solution de NAFION® pour l'imprégnation de l'électrode.

De plus, le procédé est alors un procédé discontinu complexe comprenant de multiples étapes, entre autres : élaboration de la membrane échangeuse de protons, imprégnation des électrodes, pressage, chauffage.

Il en résulte que les performances et même l'intérêt de tels assemblages, mettant en jeu une membrane en polymère thermostable et une électrode

imprégnée de polymère de type NAFION®, sont extrêmement limités du point de vue industriel.

Si l'on souhaite conserver tous les avantages des membranes en polymère sulfoné  
5 thermostable en matière, notamment, de coût de revient, et surmonter les inconvénients mentionnés ci-dessus en améliorant notamment la qualité de l'interface électrode - membrane, il a été envisagé, de la même manière que pour les membranes en polymère de type  
10 NAFION®, d'imprégner les électrodes avec une solution du polymère qui compose la membrane dans le cas des polymères sulfonés à squelette thermostable, tels que les polyimides, les polyéthersulfonés, les polyétheréthercétones, les polybenzoxazoles, les  
15 polybenzimidazoles, les polyphénylènes et leurs dérivés, etc.

Toutefois, la rigidité mécanique de cette famille de polymères provoque l'apparition de fortes contraintes mécaniques aux interfaces durant la phase  
20 de séchage par évaporation du solvant.

En outre, l'absence de caractère thermoplastique de ces polymères ne permet pas d'établir un contact suffisant entre la membrane et les électrodes imprégnées. Dans ce cas, les performances  
25 électrochimiques ne sont pas aussi élevées et ne sont pas reproductibles d'une opération à une autre. La qualité des interfaces n'est pas suffisante pour permettre au conducteur protonique d'être intimement en contact avec le conducteur électronique et le  
30 catalyseur à la surface de l'électrode. Ce type

d'assemblage est susceptible d'être sensible au vieillissement et d'évoluer rapidement en fonction du temps. Malgré un pressage à haute température, l'adhésion électrode - membrane reste faible.

5                    Enfin, les multiples étapes, déjà indiquées plus haut, qui jalonnent la réalisation de ces assemblages constituent un obstacle à la fabrication en continu.

10                    On connaît, par ailleurs, d'après le document US-A-5 242 764, un procédé d'assemblage permettant d'éviter l'emploi d'une membrane échangeuse de protons. Cette technique est basée sur l'imprégnation des électrodes, à l'aide d'une quantité élevée d'une solution de NAFION®, suivie du collage à  
15                    chaud des deux électrodes ainsi imprégnées. Cette technique est, de nouveau, seulement adaptée aux polymères thermoplastiques du type NAFION® et permet difficilement d'obtenir une couche de polymère conducteur protonique homogène et imperméable au gaz.

20                    Il existe donc un besoin pour un procédé de fabrication, de préparation, d'assemblages comprenant une électrode et une membrane en un polymère thermostable, aussi appelés assemblages élémentaires, et d'assemblages électrode - membrane - électrode, qui  
25                    soit simple, fiable, reproductible, et sûr ; qui ne présente qu'un nombre limité d'étapes, qui soit d'un coût limité, et qui puisse être mis en œuvre en continu, ce procédé présentant, par ailleurs, tous les avantages inhérents à l'utilisation de membranes en  
30                    polymères thermostables.

Ce procédé doit permettre, en outre, d'obtenir des interfaces électrode - membrane d'excellente qualité, sans défauts, avec une cohésion très élevée de la liaison électrode - membrane et un  
5 contact intime du catalyseur avec la membrane, ces propriétés étant stables au cours du temps et peu sensibles au vieillissement.

Les assemblages électrode - membrane - électrode obtenus doivent enfin présenter des  
10 propriétés électrochimiques excellentes et parfaitement reproductibles.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un assemblage comprenant une électrode et au moins une membrane en un  
15 polymère thermostable, plus précisément un procédé de préparation d'un assemblage électrode - membrane - électrode, qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore  
20 de fournir un procédé de préparation d'un assemblage comprenant une électrode et une membrane en un polymère thermostable, plus précisément d'un assemblage électrode - membrane - électrode (EME) constitué d'une membrane en un polymère thermostable et de deux  
25 électrodes, qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes posés par les procédés de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints,  
30 conformément à l'invention par un procédé de préparation d'un assemblage comprenant au moins une

P 53

électrode (de préférence une) présentant une face active, et une membrane en un polymère thermostable, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

5 a) on coule sur un support une solution d'un polymère thermostable de façon à obtenir un film de solution de polymère thermostable ; puis

b) on sèche partiellement ledit film de solution de polymère thermostable par évaporation du solvant de ladite solution ;

10 c) on dépose une électrode sur la surface dudit film de solution de polymère thermostable, en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de l'électrode faisant face à ladite surface, de façon à obtenir un assemblage comprenant  
15 une membrane en polymère thermostable (formée par ledit film de solution de polymère partiellement séché) et ladite électrode ;

d) on sèche complètement ledit assemblage obtenu lors de l'étape c) ; puis

20 e) on décolle l'assemblage comprenant ladite membrane et ladite électrode du substrat.

Le procédé selon l'invention permet de répondre aux besoins et de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

25 Le procédé selon l'invention convient tout particulièrement aux membranes en polymère thermostable dont les avantages, inhérents à ce type de polymère, se répercutent également sur le procédé qui les met en œuvre.

30 Le procédé selon l'invention comporte un nombre limité d'étapes, simples, faciles à réaliser par

R 62

des moyens éprouvés, il est fiable et reproductible, réalisable à faible température, sans consommation d'énergie importante, ne demande qu'une durée relativement limitée, et n'implique que peu de matières premières, celles-ci se limitant au polymère, au solvant et à l'électrode.

Au contraire, des procédés de l'art antérieur, il permet une fabrication en continu et à faible coût.

De manière fondamentale, selon l'invention, l'assemblage électrode - membrane est réalisé durant l'élaboration de la membrane par coulée.

Selon l'invention, conformément à l'étape c) du procédé, on dépose l'électrode simplement, directement et sans autres opérations (telles que pressage ou autres, comme dans l'art antérieur), sur la surface de la membrane au cours du séchage de celle-ci, c'est-à-dire que la membrane est alors constituée d'un film de solution de polymère thermostable encore humide et non complètement sec.

On sait que, de manière classique, la membrane est préparée par coulée d'une solution du polymère sur un substrat ou support, de manière à obtenir un film de solution de polymère, notamment de polymère thermostable, puis que ce film de polymère en solution est ensuite séché par évaporation totale du solvant, l'extrait sec obtenu constituant la membrane telle que la membrane échangeuse de protons.

Dans les procédés de fabrication d'assemblages électrode - membrane et d'assemblages EME de l'art antérieur, tels que les procédés de pressage à

864



chaud, l'opération d'assemblage visant à réaliser l'assemblage et à établir une liaison entre la ou les électrodes et la membrane est dans tous les cas effectuée avec une membrane dont le processus d'élaboration a été conduit à son terme et qui est complètement sèche. C'est donc une membrane entièrement, totalement formée et sèche qui est utilisée dans les procédés de l'art antérieur.

Selon l'invention, on va à l'encontre de cette démarche, unanimement suivie dans l'art antérieur, en se servant, lors de la préparation de l'assemblage d'une membrane en cours de formation, non encore totalement formée, encore humide et pas totalement sèche. Dans l'étape c) essentielle, du procédé de l'invention, au cours du séchage, et lorsque la viscosité du film de polymère en solution a atteint un niveau optimal, une électrode est soigneusement déposée à la surface du film.

Une fraction bien déterminée de la solution de polymère imprègne alors l'électrode, et plus précisément, la couche active située sur la face active de celle-ci qui fait face à la surface du film de polymère en solution. Cette imprégnation se fait simplement sous l'action du poids de l'électrode dans le polymère encore visqueux et sans qu'aucune pression ne soit appliquée.

Grâce au procédé de l'invention et notamment du fait de l'étape c) spécifique qu'il comporte l'interface électrode - membrane est d'excellente qualité. Il est totalement surprenant qu'une interface d'une telle qualité soit obtenue avec

des membranes en polymère thermostable ; un tel résultat, qui n'était jusqu'à présent obtenu que pour des polymères thermoplastiques de type NAFION<sup>®</sup>, est atteint pour la première fois en mettant en œuvre le  
5 procédé de l'invention. Il a été montré que l'interface électrode - membrane préparée par le procédé de l'invention était parfaitement régulière et sans défaut.

La cohésion entre l'électrode et la  
10 membrane et l'électrode est telle qu'il n'est plus possible de les séparer, contrairement aux assemblages réalisés par les procédés de l'art antérieur. Cette adhérence excellente est, parmi d'autres, un des effets et avantages fondamentaux apportés par le procédé de  
15 l'invention, par rapport aux procédés de l'art antérieur, tels que les procédés basés sur le pressage à chaud de l'électrode ou des électrodes sur la membrane.

On peut expliquer que, dans le procédé de  
20 l'invention l'opération de dépôt selon l'étape c) étant réalisée lorsque la membrane n'est pas encore totalement formée ou sèche, cela signifie plus précisément que la substance qui imprègne l'électrode est composée de polymère thermostable, plus  
25 particulièrement de polymère conducteur protonique, et d'une légère fraction de solvant. Cela permet d'entraîner du conducteur protonique, de façon homogène au sein même de la couche active de l'électrode. L'assemblage ainsi obtenu est ensuite séché dans des  
30 conditions précises à température modérée, généralement de 70°C à 150°C, de préférence à une température de

100°C à 120°C. Un exemple de température adéquate est notamment proche de 70°C. Cela qui favorise la présence de polymère conducteur protonique au voisinage du conducteur électronique et du catalyseur contenus dans  
5 l'électrode.

En d'autres termes, grâce à la qualité des interfaces obtenus par le procédé de l'invention, il existe un contact étroit entre la membrane et la ou les électrode(s), c'est-à-dire que le conducteur protonique  
10 est intimement en contact avec le conducteur électronique et le catalyseur à la surface de l'électrode. Il en découle que les assemblages préparés par le procédé de l'invention présentent des propriétés et performances électrochimiques très élevées et  
15 parfaitement reproductibles, c'est-à-dire, en particulier, une évolution de la tension en fonction de la densité de courant au moins similaire aux assemblages « tout NAFION® ».

Afin d'améliorer encore les propriétés  
20 mécaniques des assemblages selon l'invention, on peut à l'issue de l'étape a) disposer un renfort au sein du film de solution de polymère thermostable, par exemple, par laminage.

Ou bien, dans le même but, on peut disposer  
25 un renfort sur le support ou substrat, préalablement à l'étape a) du procédé selon l'invention.

L'invention concerne plus précisément un  
procédé de préparation d'un assemblage électrode -  
membrane - électrode constitué d'une membrane en  
30 polymère thermostable et de deux électrodes.

A 76  
5 Ce procédé comprend, tout d'abord, la réalisation d'un premier assemblage électrode - membrane par le procédé précédemment décrit, puis à l'issue de l'étape e), on procède à l'étape f) suivante : on coule sur la face de l'assemblage constituée par la membrane une solution d'un polymère thermostable, de façon à obtenir un film de solution de polymère thermostable ; puis on répète sensiblement les étapes b) à e).

10 En d'autres termes, l'assemblage électrode - membrane obtenu à l'issue de l'étape c) est ensuite utilisé comme substrat lors d'une seconde opération de coulée, séchage partiel, dépôt d'une seconde électrode, et séchage total.

15 Les étapes de ce procédé seront donc, outre les étapes a), b), c), d), e) et f), les étapes suivantes :

20 g) on sèche partiellement ledit film de solution de polymère thermostable par évaporation du solvant de ladite solution ;

h) on dépose une seconde électrode sur la surface dudit film de solution de polymère thermostable, en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de la seconde électrode  
25 faisant face à la surface dudit film, de façon à obtenir un assemblage électrode - membrane en polymère thermostable - électrode ; puis

i) on sèche complètement ledit assemblage électrode - membrane - électrode obtenu lors de l'étape  
30 h).

A 43

Les avantages et effets apportés par ce procédé sont ceux déjà décrits plus haut, en particulier les assemblages possèdent des propriétés mécaniques, électrochimiques (évolution de la tension en fonction de la densité de courant), etc., supérieures aux assemblages obtenus par le procédé de l'art antérieur.

Selon une variante du procédé de l'invention, appelé procédé par « imprégnation » par opposition au procédé par « enduction », décrit dans ce qui précède, on prépare un assemblage électrode - membrane - électrode par les étapes suivantes :

a) on imprègne un renfort par une solution d'un polymère thermostable, de façon à obtenir un film de solution de polymère thermostable renforcé et autosupporté ; puis

b) on sèche partiellement ledit film de solution de polymère thermostable renforcé et autosupporté, par évaporation du solvant de ladite solution ;

c) on dépose une électrode sur chacune des faces dudit film de solution de polymère thermostable, en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de chacune des électrodes faisant face à chacune des surfaces dudit film ;

d) on sèche complètement ledit assemblage obtenu lors de l'étape c).

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse du procédé de l'invention, qu'il s'agisse du procédé par enduction ou du procédé par

A 90

imprégnation, celui-ci peut être réalisé en continu, ce qui n'est pas le cas des procédés de l'art antérieur.

L'invention concerne également les assemblages comprenant au moins une membrane et au moins une électrode, ainsi que les assemblages électrode - membrane - électrode susceptibles d'être obtenus par le procédé ci-dessus. On a vu que ces assemblages, en tant que tels et du fait de l'excellente et surprenante qualité de leur interface et des propriétés mécaniques (adhérence, etc.) et électrochimiques (évolution de la tension en fonction de la densité de courant) qui en découlent, possédaient, de manière inhérente, des propriétés les différenciant des assemblages de l'art antérieur et les rendant supérieurs à ceux-ci.

1992  
L'invention concerne, en outre, un dispositif de pile à combustible comprenant au moins un assemblage électrode - membrane - électrode obtenu par le procédé selon l'invention. De la même manière, les piles possèdent, en tant que telles, d'excellentes et surprenantes propriétés, dues aussi bien aux propriétés des membranes thermostables qu'aux propriétés des assemblages EME, les propriétés découlant directement de la mise en œuvre du procédé de l'invention.

25 L'invention va maintenant être décrite plus en détail, en faisant référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une pile à combustible comprenant plusieurs cellules élémentaires avec un assemblage électrode - membrane - électrode, ainsi que des plaques bipolaires ;

- la figure 2 est une image obtenue en microscopie électronique à balayage d'une interface électrode - membrane obtenue par le procédé de l'invention avec une membrane en polyimide sulfoné.

5 L'échelle est de 10  $\mu\text{m}$  ;

- la figure 3 est une image obtenue en microscopie électronique à balayage d'une interface électrode - membrane obtenue par un procédé de l'art antérieur avec une membrane en polyimide sulfoné.

10 L'échelle est de 10  $\mu\text{m}$ .

De manière plus précise, le procédé selon l'invention, dans sa variante, dite par « enduction », comprend tout d'abord la préparation d'une solution, dans un solvant, d'un polymère thermostable.

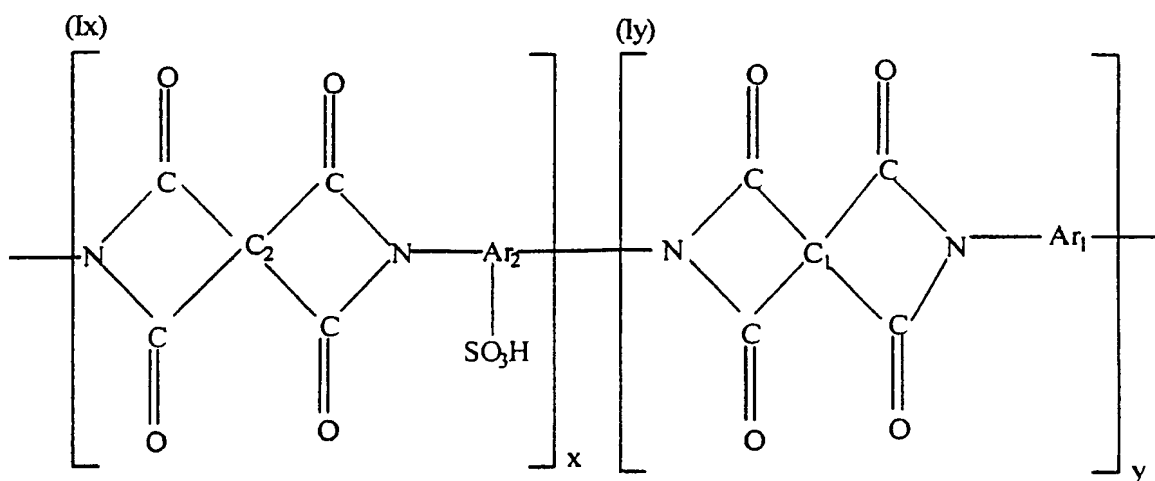
15 Le polymère thermostable peut être tout polymère connu. Le procédé selon l'invention s'adapte à l'ensemble des polymères susceptibles de donner des membranes par coulée. Par thermostable, on entend généralement un polymère dont la température de transition vitreuse (cas des polymères amorphes) ou de fusion (cas des polymères semi-cristallins) est supérieure à la température de dégradation du polymère.

De préférence, le polymère est un polymère échangeur d'ions, de préférence encore un polymère conducteur protonique, tel qu'un polymère sulfoné, mais  
25 un polymère porteur de fonctions phosphates ou autre pourra aussi convenir. Parmi les polymères adéquats, on peut citer, à titre d'exemple, les polyimides sulfonés, les polyéthersulfones sulfonés, les polystyrènes  
30 sulfonés et leurs dérivés sulfonés, les polétheréthercétones sulfonés et leurs dérivés

sulfonés, les polybenzoxazoles sulfonés, les polybenzimidazoles sulfonés, les polyparaphénylènes sulfonés et leurs dérivés sulfonés.

Des polymères particulièrement préférés sont les polyimides sulfonés décrits dans le document FR-A-2 748 485 incorporé ici à titre de référence, notamment pour les parties de ce document décrivant ces polymères.

D'autres polymères de type polyimide sulfoné sont les polyimides sulfonés séquencés formés par les blocs ou séquences représentés par les formules (I<sub>x</sub>) et (I<sub>y</sub>) suivantes :



dans lesquelles :

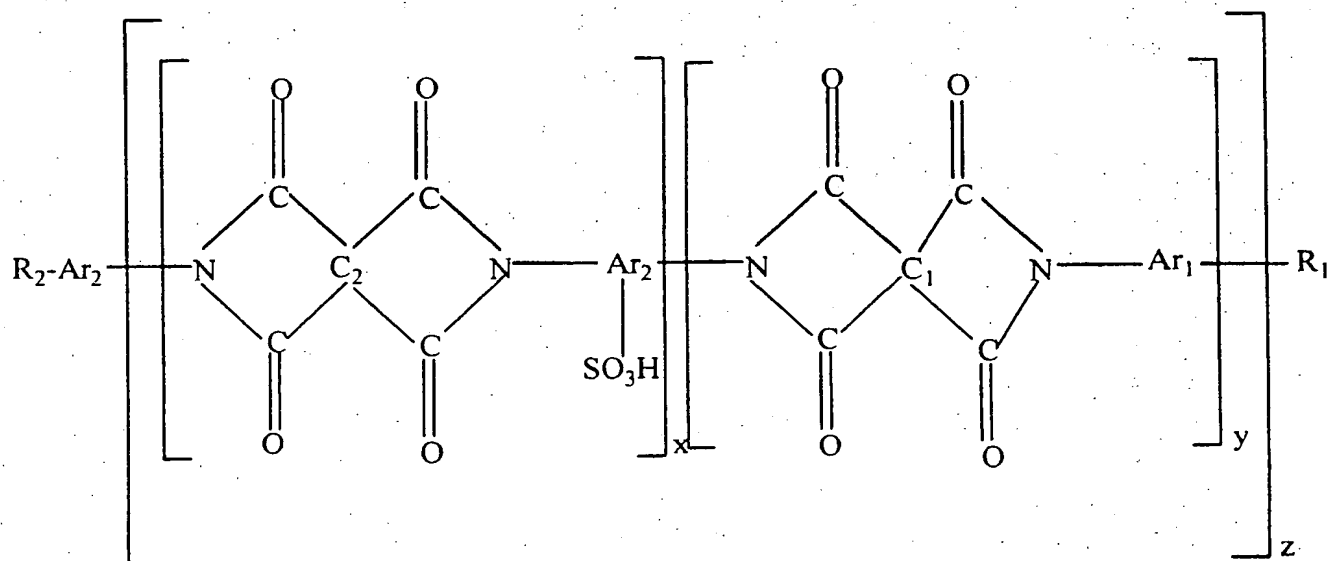
- x est un nombre réel, de préférence supérieur ou égal à 4, de préférence encore de 4 à 15 ; et
- y est un nombre réel, de préférence supérieur ou égal à 5, de préférence encore de 5 à 10 ;
- et les groupes C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné,



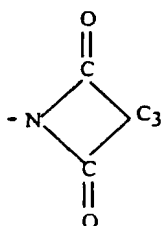
éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> formant chacun, avec les groupes imides voisins, des cycles à 5 ou 6 atomes,

- les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de Ar<sub>2</sub> étant, en outre, substitué par au moins un groupe acide sulfonique.

De tels polyimides sulfonés peuvent répondre à la formule générale suivante (I) :



dans laquelle  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $Ar_1$  et  $Ar_2$ ,  $x$  et  $y$  ont la signification déjà donnée ci-dessus,  $z$  est un nombre, de préférence de 1 à 10, de préférence encore de 2 à 6, et où chacun des groupes  $R_1$  et  $R_2$  représente  $NH_2$ , ou un groupe de formule :



où  $C_3$  est un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O,  $C_3$  formant avec le groupe imide voisin un cycle à 5 ou 6 atomes.

De tels polymères sont pour la plupart facilement disponibles dans le commerce et d'un faible coût.

Le polymère thermostable doit également être soluble dans le solvant de la solution, ce solvant peut être facilement choisi par l'homme du métier en fonction du polymère mis en œuvre.

Le solvant est généralement un solvant organique qui est choisi par exemple parmi les solvants aprotiques polaires, tels que le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAC), la

N-méthylpyrrolidone (NMP), seuls ou en mélange, avec, par exemple, des solvants aromatiques, tels que le xylène ou des solvants du type éther de glycol.

P 113  
5 Le solvant peut aussi être un solvant de type phénolique, c'est-à-dire qu'il est choisi, par exemple, parmi le phénol, les phénols substitués par un ou plusieurs halogènes (Cl, I, Br, F), les crésols (o-, m- et p-crésol), les crésols substitués par un halogène (Cl, I, Br, F) et les mélanges de ceux-ci.

10 La concentration, la viscosité et la température de la solution de polymère sont ajustées, afin de permettre la réalisation d'un film homogène par le système de revêtement. A titre d'exemple, ce système de coulée, est choisi de préférence parmi les systèmes  
15 dits « Hand Coater » ou applicateurs manuels.

La concentration, la viscosité, et la température de la solution de polymère appliquée dépendent de la nature de ce dernier, mais des gammes adéquates seront, par exemple, de 30 à 100 g/l, pour la  
20 concentration, de 1 à 10 Pa.s, pour la viscosité, et de 80 à 130°C pour la température de la solution appliquée par coulée (dans le cas d'un polymère de type polyimide sulfoné).

P 114  
25 Cette solution de polymère coulée sur un support ou substrat qui peut être aussi bien souple que rigide.

A titre de matériau adéquat pour le substrat ou support, on peut citer : le verre, l'aluminium, le polyester, etc. La forme de ce substrat  
30 ou support correspond généralement à celle de la

membrane et l'assemblage final que l'on souhaite préparer. Ce substrat est généralement plan.

Il est, en outre, préférable que le substrat ou support soit parfaitement propre lors de la  
5 coulée.

On obtient, à l'issue de la coulée, un film, généralement plan, de solution de polymère thermostable sur la surface du substrat ou support, il s'agit d'un film « humide », c'est-à-dire riche en  
10 solvant et comprenant sensiblement l'intégralité du solvant présent dans la solution utilisée pour la coulée. L'épaisseur du film humide est variable, elle est généralement calibrée à une épaisseur de 500 à 5 000  $\mu\text{m}$ , par exemple à 3 000  $\mu\text{m}$ .

15 On procède ensuite au séchage partiel du film de solution de polymère par évaporation du solvant de ladite solution. Dans ce but, le substrat ou support est maintenu généralement à une température de 40 à 150°C, par exemple de 120°C, afin d'entraîner une  
20 évaporation rapide du solvant. Une telle température peut être obtenue en plaçant le substrat ou support pourvu du film de solution de polymère dans un four.

Le séchage est un séchage partiel, c'est-à-dire que le film de solution de polymère  
25 contient encore du solvant, généralement la fraction de solvant encore présente est de 5 à 20 % de la quantité de solvant initialement présente.

En d'autres termes, on arrête le séchage au bout d'une durée variable, généralement de 60 à 120  
30 minutes, lorsque la viscosité du film de polymère a atteint un niveau suffisant élevé pour supporter

l'électrode. Cette viscosité peut être facilement déterminée par l'homme du métier, mais elle est généralement de 20 à 30 Pa.s.

5 L'électrode est donc déposée sur la surface dudit film de solution de polymère thermostable en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de l'électrode faisant face à ladite surface.

P 124  
10 L'électrode est une électrode classique facilement disponible dans le commerce, du type couramment utilisé dans les piles à combustible et a été déjà décrite ci-dessus. Une telle électrode, généralement plane, et d'une épaisseur de 100 à 500  $\mu\text{m}$ , comprend généralement une face dite face active  
15 contenant le catalyseur, par exemple le carbone platiné, c'est cette face active qui est déposée délicatement sur la surface du film humide de solution de polymère thermostable.

20 Celui-ci imprègne lentement la couche active, par exemple la couche de carbone platinée à la surface de l'électrode et on forme ainsi un assemblage membrane (encore humide) - électrode.

Dans l'étape suivante, le séchage de l'assemblage électrode - membrane obtenu est poursuivi  
25 pendant une durée variable de 30 à 60 minutes à une température de 70 à 150°C, par exemple de 120°C, afin d'éliminer la totalité du solvant résiduel encore présent et former l'assemblage définitif. En fait, c'est lors de cette étape qu'est effectivement formée  
30 la « membrane ».

Enfin, dans une dernière étape, l'assemblage électrode - membrane est décollé du support ou substrat.

L'épaisseur d'un tel assemblage est de 100  
5 à 500  $\mu\text{m}$ .

Lorsque l'on souhaite réaliser un assemblage complet électrode - membrane - électrode par le procédé par enduction selon l'invention, on commence, tout d'abord, par préparer un premier  
10 assemblage, conformément à la description donnée ci-dessus. L'assemblage électrode - membrane, ainsi obtenu, est employé ensuite comme substrat pour réaliser un deuxième assemblage élémentaire électrode -  
membrane, c'est-à-dire qu'un nouveau film humide de  
15 solution de polymère thermostable est coulé sur la membrane du premier assemblage élémentaire. Il s'agit généralement de la même solution du même polymère que celle coulée pour fabriquer le premier assemblage. Puis, au cours du séchage de ce film humide, une  
20 deuxième électrode, généralement analogue à la première, est soigneusement déposée dans les conditions déjà mentionnées plus haut. De nouveau, c'est la face active de l'électrode qui est déposée sur la surface du film humide.

25 On procède ensuite au séchage complet dans les mêmes conditions que celles décrites pour la préparation du premier assemblage élémentaire.

A l'issue de ce procédé, un assemblage complet électrode - membrane - électrode est obtenu. Il  
30 est à noter que ce procédé permet, en outre,

d'améliorer l'imperméabilité aux gaz de la membrane échangeuse de protons.

Avantageusement, selon l'invention, on peut réaliser des assemblages dans lesquels la membrane est renforcée par un renfort afin notamment d'en améliorer les propriétés mécaniques.

10 Dans le procédé d'enduction, on peut ainsi appliquer, répandre, la solution de polymère thermostable sur un substrat ou support, tel que décrit plus haut, un renfort ayant été disposé au préalable sur ledit support.

15 Un tel renfort peut être constitué par un tissu, par exemple de verre, de PEEK, de PTFE ; un mat, par exemple de verre ; un matériau poreux, par exemple du PEEK, du PTFE.

20 La préparation de la solution et toutes les autres étapes du procédé et les conditions de celles-ci sont analogues à celles décrites ci-dessus pour le procédé par enduction, la seule différence étant que l'on dispose le renfort préalablement à l'étape a) sur le substrat ou support.

25 En d'autres termes, le polymère, par exemple le polyimide sulfoné employé, est en solution dans un solvant qui peut être de nature variable, tel que phénol, chlorophénol, crésol, NMP, DMF, DMAc, etc.. La concentration, la viscosité et la température de la solution sont ajustées afin de permettre la réalisation d'un film homogène par un système de revêtement tel qu'un « Hand-Coater ».

30 La solution de polymère, par exemple de polyimide sulfoné est alors répandue sur un substrat

souple ou rigide, par exemple en verre, parfaitement propre sur lequel est disposé le renfort. L'épaisseur du film humide est calibrée à une épaisseur de 500 à 5 000  $\mu\text{m}$ , par exemple au voisinage de 3 000  $\mu\text{m}$ . La  
5 température du substrat est maintenue, par exemple, au voisinage de 120°C, afin d'entraîner l'évaporation rapide du solvant.

Après quelques minutes (60 à 120), la viscosité du film humide a atteint un niveau  
10 suffisamment élevé pour supporter l'électrode. La face active de l'électrode contenant, par exemple, le carbone platiné est alors disposée délicatement sur la surface du film humide. Celui-ci imprègne lentement la couche active, par exemple, de carbone platiné à la  
15 surface de l'électrode. Le séchage de l'assemblage électrode - membrane est poursuivi encore pendant plusieurs minutes afin d'éliminer la totalité du solvant résiduel.

L'assemblage électrode - membrane renforcée  
20 est ensuite décollé du substrat initial et est ensuite, à son tour, employé comme substrat pour effectuer une seconde étape.

Un nouveau film humide est coulé sur la membrane de l'assemblage précédent. Au cours du séchage  
25 de ce film humide, une deuxième électrode est soigneusement déposée conformément à la description déjà donnée plus haut.

Au terme de ces deux étapes, un assemblage complet électrode - membrane renforcée - électrode est  
30 obtenu.



Ou bien, dans le procédé par enduction et dans le même optique de renforcer la membrane, le renfort peut être disposé au sein même du film humide de solution de polymère préparé par coulée lors de l'étape a). Un tel renfort est analogue à celui déjà décrit plus haut.

La préparation de la solution et toutes les autres étapes du procédé, ainsi que les conditions de celles-ci sont analogues à celles décrites ci-dessus pour le procédé par enduction, la seule différence étant que l'on dispose le renfort au sein même du film humide, à l'issue de l'étape a). En d'autres termes : le polymère, par exemple polyimide sulfoné employé est en solution dans un solvant qui peut être de nature variable, tel que phénol, chlorophénol, crésol, NMP, DMF, DMAc, etc.. La concentration, la viscosité et la température de la solution sont ajustées afin de permettre la réalisation d'un film homogène par un système de revêtement, tel qu'un « Hand-Coater ».

La solution de polymère, par exemple de polyimide sulfoné, est alors répandue sur un substrat, par exemple en verre, parfaitement propre. L'épaisseur du film humide est calibrée à une épaisseur de 500 à 5 000  $\mu\text{m}$ , par exemple au voisinage de 3 000  $\mu\text{m}$ .

Le renfort est alors disposé par toute technique appropriée, par exemple par laminage au sein du film humide, sur le substrat. La température du substrat est maintenue, par exemple au voisinage de 120°C, afin d'entraîner l'évaporation rapide du solvant. Après quelques minutes, la viscosité du film humide a atteint un niveau suffisamment élevé pour

supporter l'électrode. La face active de l'électrode contenant, par exemple, le carbone platiné est alors disposée délicatement sur la surface du film humide. Celui-ci imprègne parfaitement la couche active, par  
5 exemple de carbone platiné à la surface de l'électrode. Le séchage de l'assemblage électrode - membrane est poursuivi encore pendant plusieurs minutes afin d'éliminer la totalité du solvant résiduel.

L'assemblage électrode - membrane est  
10 ensuite décollé du substrat et employé pour réaliser un assemblage électrode - membrane - électrode renforcé, conformément à ce qui a déjà été décrit plus haut.

Le procédé selon l'invention, pour préparer un assemblage complet électrode - membrane - électrode  
15 renforcée, peut être, selon une variante, réalisé par « imprégnation ».

On prépare une solution de polymère de la même manière que ci-dessus, les polymères et les solvants employés pour la préparation de cette solution  
20 sont les mêmes que ceux déjà mentionnés plus haut pour le procédé par enduction.

La concentration, la viscosité, et la température de la solution de polymère sont ajustées dans ce cas, afin de permettre l'imprégnation d'un  
25 renfort, ce renfort étant du type déjà décrit plus haut, à savoir, par exemple, tissu, mat ou matériau poreux, par exemple en verre, PEEK ou PTFE. De ce fait, ces concentrations, viscosités et températures peuvent différer de celles indiqués dans le cas du procédé par  
30 enduction.

La concentration, la viscosité et la température de la solution de polymère servant à l'imprégnation dépendent de la nature du polymère et éventuellement de celle du renfort, mais des gammes  
5 adéquates seront, par exemple de 80 à 120 g/l, pour la concentration, de 5 à 15 Pa.s, pour la viscosité et de 70 à 120°C pour la température de la solution imprégnant le renfort (dans le cas d'un polymère de type polyimide sulfoné).

10 L'imprégnation est généralement réalisée en plongeant simplement le renfort dans la solution de polymère.

On obtient à l'issue de cette imprégnation un film de solution de polymère thermostable renforcé  
15 et autosupporté, ce film est un film « humide », c'est-à-dire riche en solvant et comprenant sensiblement l'intégralité du solvant présent dans la solution utilisée pour l'imprégnation du renfort. L'épaisseur du film humide de solution de polymère est  
20 variable, elle est généralement calibrée à une épaisseur de 1 000 à 2 000 µm, par exemple de 1 500 µm.

On procède ensuite au séchage partiel du film de solution de polymère renforcé et autosupporté, par évaporation du solvant de ladite solution.

25 Dans ce but, le film humide renforcé et autosupporté est maintenu généralement à une température de 70 à 150°C, par exemple de 120°C, afin d'entraîner une évaporation rapide du solvant. Une telle température peut être obtenue en plaçant le film  
30 humide renforcé autosupporté de solution de polymère dans un four.

Le séchage est un séchage partiel, c'est-à-dire que le film renforcé autosupporté de solution de polymère contient encore du solvant, généralement la fraction de solvant encore présente est  
5 de 5 à 15 % de la quantité de solvant initialement présente.

En d'autres termes, on arrête le séchage au bout d'une durée variable, généralement de 60 à 120 minutes, lorsque la viscosité du film renforcé  
10 autosupporté de polymère a atteint un niveau suffisant élevé pour supporter les électrodes de part et d'autre. Cette viscosité qui peut être différente de celle, lors de l'étape analogue du procédé par enduction, peut être facilement déterminée par l'homme du métier, mais elle  
15 est généralement de 15 à 20 Pa.s.

Les électrodes sont donc déposées sur chacune des surfaces dudit film humide renforcé, autosupporté de solution de polymère thermostable en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec,  
20 la face active de chacune des électrodes contenant, par exemple du carbone platiné, faisant face à chacune desdites surfaces.

Cette opération est réalisée par un dispositif dit de « colaminage ».

25 Les électrodes sont des électrodes classiques, du type couramment utilisé dans les piles à combustible et elles ont été déjà décrites ci-dessus. Ces électrodes comprennent généralement une face dite face active contenant le catalyseur, par exemple le  
30 carbone platiné, c'est la face active de chacune des électrodes qui est déposée délicatement sur chacune des

surfaces du film humide renforcé autosupporté de solution de polymère thermostable.

Celui-ci imprègne lentement chacune des couches actives par exemple les couches de carbone  
5 platinée à la surface des électrodes et on forme ainsi directement un assemblage complet électrode - membrane (encore humide) - électrode.

Dans l'étape suivante, le séchage de l'assemblage électrode - membrane obtenu est poursuivi  
10 pendant une durée variable de 30 à 60 minutes à une température de 70 à 150°C, par exemple de 120°C, afin d'éliminer la totalité du solvant résiduel encore présent et former l'assemblage complet EME définitif. En fait, c'est lors de cette étape qu'est effectivement  
15 formée la « membrane ».

Ce procédé permet en seulement deux étapes simples d'obtenir un assemblage complet.

Les assemblages EME, préparés selon l'invention, peuvent être utilisés, en particulier,  
20 dans une pile à combustible pouvant fonctionner, par exemple, avec les systèmes suivants :

- hydrogène, alcools, tels que méthanol, à l'anode ;

- oxygène, air, à la cathode.

25 La présente invention a également pour objet un dispositif de pile à combustible comprenant au moins un assemblage EME préparé par le procédé selon l'invention.

30 Une telle pile possède toutes les propriétés liées aux membranes thermostables : par exemple du fait des excellentes propriétés mécaniques,

la membrane peut subir sans détériorations les contraintes (serrage, etc.) liées au montage dans un tel dispositif.

Les propriétés des membranes thermostables  
5 de type polyimide sulfonés sont, par exemple, décrites dans le document FR-A-2 748 485, déjà cité.

La pile à combustible peut, par exemple, correspondre au schéma déjà donné sur la figure 1.

Une telle pile à combustible, dans laquelle  
10 le ou les assemblages EME sont préparés par le procédé selon l'invention présente, de ce fait, tous les avantages dus à ces assemblages et à l'excellente qualité de leur interface : en particulier, excellente solidité des assemblages, fiabilité, excellentes  
15 propriétés mécaniques et électrochimiques (évolution de la tension en fonction de la densité de courant au moins similaire aux assemblages « tout NAFION® »), imperméabilité aux gaz, etc., toutes ces propriétés étant parfaitement reproductibles et ne subissant pas  
20 de dégradation au cours du temps.

Ces propriétés sont nettement supérieures à celles des piles comprenant des assemblages de l'art antérieur, par exemple : la température de la pile est généralement maintenue entre 50 et 80°C et, dans ces  
25 conditions, elle produit par exemple une densité de courant de 0,5 A/cm<sup>2</sup> avec une tension de 0,6 V et ce sur une très longue durée pouvant atteindre jusqu'à 3 000 heures, ce qui démontre les excellentes propriétés de stabilité thermique et mécanique et  
30 autres des assemblages et ses excellentes propriétés électriques.

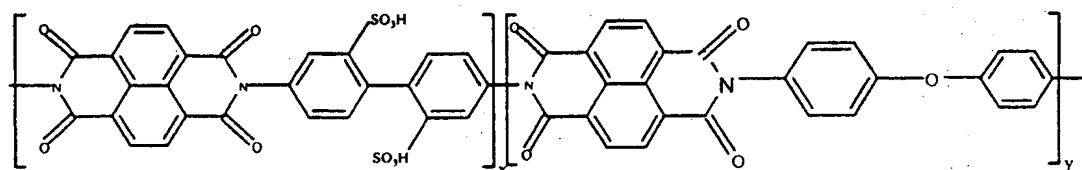
L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

## 5 Exemples

### Exemple 1

#### 10 Réalisation d'un assemblage élémentaire électrode - membrane par le procédé selon l'invention

Il s'agit de la réalisation d'un assemblage électrode - membrane en un polyimide sulfoné dont la structure moléculaire est décrite ci-dessous.



15

les valeurs de x sont généralement de  $0 \leq x, y \leq 20$  ;  
et par exemple dans le cas présent  $x = 8$  et  $y = 10$ .

20 Le polyimide sulfoné employé est en solution dans du métacrésol. La concentration, la viscosité et la température de la solution sont ajustées afin de permettre la réalisation d'un film homogène par un système de « Hand-Coater » et sont les  
25 suivantes :

- concentration : 70 g/l ;

- viscosité : 4 Pa.s ;
- température : 120°C.

La solution du polyimide sulfoné est alors  
répandue sur un substrat en verre de forme  
5 rectangulaire de 3 mm d'épaisseur et parfaitement  
propre. L'épaisseur du film humide est calibrée au  
voisinage de 3 000  $\mu$ m. La température du substrat est  
maintenue au voisinage de 120°C afin d'entraîner  
l'évaporation rapide du solvant.

10 Après quelques minutes, la viscosité du  
film humide a atteint un niveau suffisamment élevé pour  
supporter l'électrode. Cette électrode est une  
électrode fournie par la Société SORAPEC®.

La face de l'électrode contenant le carbone  
15 platiné est alors disposée délicatement sur la surface  
du film humide. Celui-ci imprègne lentement la couche  
de carbone platiné à la surface de l'électrode. Le  
séchage de l'assemblage électrode - membrane est  
poursuivi encore pendant... minutes afin d'éliminer la  
20 totalité du solvant résiduel.

L'assemblage électrode - membrane est  
ensuite décollé du substrat.

### Exemple 2

25

#### Réalisation d'un assemblage complet électrode - membrane - électrode par enduction

Il s'agit de la réalisation d'un assemblage  
30 électrode - membrane - électrode en polyimide sulfonée  
en deux étapes distinctes :



Etape 1

5      Réalisation d'un assemblage élémentaire  
électrode - membrane

Un premier assemblage électrode - membrane est réalisé conformément à la description de l'exemple 1. L'assemblage électrode - membrane ainsi obtenu est  
10 employé comme substrat pour effectuer la deuxième étape.

Etape 2

15      Réalisation d'un deuxième assemblage  
élémentaire électrode - membrane

Un nouveau film humide est coulée sur la membrane de l'assemblage précédent. Au cours du séchage  
20 de ce film humide, une deuxième électrode est soigneusement déposée, conformément à la description de l'exemple 1.

Au terme de ces deux étapes, un assemblage complet électrode - membrane - électrode est obtenu.  
25 Cette méthodologie permet également d'améliorer l'imperméabilité aux gaz de la membrane échangeuse de protons.

Exemple 3

Réalisation d'un assemblage complet  
électrode - membrane renforcée - électrode par  
5 enduction

Le polyimide sulfoné employé est le même que ci-dessus. La concentration, la viscosité et la température de la solution sont ajustées afin de  
10 permettre la réalisation d'un film homogène par un système de « Hand-Coater » et sont les mêmes que dans l'exemple 1. La solution de polyimide sulfoné est alors répandue sur un substrat en verre parfaitement propre sur lequel est disposé un renfort, qui est un tissu en  
15 PEEK provenant de la Société SEFAR®. L'épaisseur du film humide est calibrée au voisinage de 3 000 µm. La température du substrat est maintenue au voisinage de 120°C afin d'entraîner l'évaporation rapide du solvant. Après quelques minutes, la viscosité du film humide a  
20 atteint un niveau suffisamment élevé pour supporter l'électrode, à savoir 15 Pa.s. La face de l'électrode contenant le carbone platiné est alors disposée délicatement sur la surface du film humide. Celui-ci imprègne lentement la couche de carbone platiné à la  
25 surface de l'électrode. Le séchage de l'assemblage électrode - membrane est poursuivi 60 minutes afin d'en éliminer la totalité du solvant résiduel.

L'assemblage électrode - membrane renforcée est ensuite décollé du substrat et employé comme  
30 substrat pour effectuer une seconde étape.

Un nouveau film humide est coulée sur la membrane de l'assemblage précédent. Au cours du séchage de ce film humide, une deuxième électrode est soigneusement déposée, conformément à la description de l'exemple 1.

Au terme de ces deux étapes, un assemblage complet électrode - membrane renforcée - électrode est obtenu.

#### Exemple 4

#### Réalisation d'un assemblage complet électrode - membrane renforcée - électrode par enduction

Il s'agit de la réalisation d'un assemblage électrode - membrane - électrode renforcé par un tissu en PEEK de la Société SEFAR®.

Le polyimide sulfoné employé est le même que ci-dessus et il est en solution dans un solvant qui est du métacrésol.

La concentration, la viscosité et la température de la solution sont ajustées afin de permettre la réalisation d'un film homogène par un système de « Hand-Coater », elles sont identiques à celles de l'exemple 1. La solution de polyimide sulfoné est alors répandue sur un substrat en verre parfaitement propre. L'épaisseur du film humide est calibrée au voisinage de 3 000 µm.

Le renfort est alors déposé au sein du film humide, sur le substrat. Sous l'action de son propre

poids, le renfort pénètre dans l'épaisseur du film humide jusqu'à être au contact du substrat. La température du substrat est maintenue au voisinage de 120°C afin d'entraîner l'évaporation rapide du solvant.

5 Après quelques minutes, la viscosité du film humide a atteint un niveau suffisamment élevé pour supporter l'électrode. La face de l'électrode contenant le carbone platiné est alors disposée délicatement sur la surface du film humide. Celui-ci imprègne parfaitement

10 la couche de carbone platiné à la surface de l'électrode. Le séchage de l'assemblage électrode - membrane est poursuivi encore pendant 60 minutes afin d'éliminer la totalité du solvant résiduel.

L'assemblage électrode - membrane est

15 ensuite décollé du substrat et employé pour réaliser un assemblage électrode - membrane - électrode renforcé, conformément à la description de l'exemple 2.

#### Exemple 5

20

#### Réalisation d'un assemblage complet électrode - membrane - électrode renforcé par imprégnation

25 Il s'agit de la réalisation d'un assemblage électrode - membrane - électrode renforcé. Le polyimide sulfoné employé est en solution dans un solvant qui est du métacrésol. La concentration, la viscosité et la température de la solution sont ajustées afin de

30 permettre l'imprégnation du renfort et sont les suivantes :

- concentration : 80 g/l ;
- viscosité : 2 Pa.s ;
- température : 120°C.

L'épaisseur du film humide renforcé  
5 autosupporté est calibrée au voisinage de 3 000 µm.

La température du film humide renforcé  
autosupporté est maintenue au voisinage de 120°C, afin  
d'entraîner l'évaporation rapide du solvant. Après  
quelques minutes, la viscosité du film humide renforcé  
10 autosupporté a atteint un niveau suffisamment élevé, à  
savoir 15 Pa.s, pour supporter les électrodes de part  
et d'autre. La face des électrodes contenant le carbone  
platiné est alors disposée délicatement sur la surface  
du film humide renforcé autosupporté. Celui-ci imprègne  
15 parfaitement la couche de carbone platiné à la surface  
des électrodes. Le séchage de l'assemblage électrode -  
membrane - électrode est poursuivi encore pendant  
plusieurs minutes, afin d'éliminer la totalité du  
solvant résiduel.

20 Les assemblages obtenus dans l'exemple 1,  
avec la membrane en polyimide sulfoné dont la structure  
est décrite dans l'exemple 1, sont caractérisés par le  
fait que l'interface électrode - membrane est de très  
bonne qualité comme cela est montré sur la figure 2. En  
25 effet, sur cette photographie, obtenue par microscopie  
électronique à balayage, l'interface électrode -  
membrane est parfaitement régulière et sans défaut et  
aucune homogénéité n'est visible.

En parcourant la photographie de bas en  
30 haut, on distingue plusieurs niveaux qui correspondent  
respectivement au cœur de l'électrode (feutre téflon

chargé de noir de carbone, partie 1), à la couche de carbone platiné (niveau brillant clair, partie 2) d'une épaisseur voisine de 20  $\mu\text{m}$  et enfin à la membrane échangeuse de protons (partie 3) d'une épaisseur  
5 voisine de 15  $\mu\text{m}$ .

La cohésion entre l'électrode et la membrane est telle qu'il n'est plus possible de les séparer contrairement aux assemblages réalisés par les procédés existants.

10 Ce type d'analyses par microscopie électronique à balayage visant à caractériser l'interface membrane - électrode permet de distinguer les assemblages obtenus par le procédé de l'invention, des assemblages obtenus par tout autre procédé basé sur  
15 le pressage d'une membrane formée et d'une électrode.

En effet, tout autre procédé basé sur le pressage d'une membrane formée (« sèche ») et d'une électrode entraîne la formation de défauts à l'interface membrane - électrode, comme le montre la  
20 figure 3 dans laquelle les numéros de référence ont la même signification que sur la figure 2.

Sur cette figure 3, qui représente l'interface membrane - électrode d'un assemblage obtenu par pressage, selon l'art antérieur, on distingue  
25 nettement des vacuoles et défauts divers. Ces défauts sont à l'origine des mauvaises performances électrochimiques de ces assemblages.

En effet, outre les problèmes d'adhésion, des hétérogénéités diverses, tels que vacuoles d'air, zones de  
30 plissement, etc., sont visibles à l'interface électrode - membrane des assemblages obtenus par les procédés classiques.

En outre, une cartographie de l'élément soufre a été réalisée à l'aide d'une sonde de castaing sur un assemblage obtenu par le procédé de l'invention selon la description de l'exemple 1. Dans cette  
5 cartographie l'élément soufre permet d'identifier la présence du conducteur protonique. Il apparaît clairement que le procédé de l'invention permet d'entraîner une fraction du conducteur protonique dans la zone riche en platine.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un assemblage comprenant au moins une électrode présentant une face  
5 active, et une membrane en un polymère thermostable, dans lequel on effectue les étapes suivantes :

a) on coule sur un support une solution d'un polymère thermostable de façon à obtenir un film de solution de polymère thermostable ; puis

10 b) on sèche partiellement ledit film de solution de polymère thermostable par évaporation du solvant de ladite solution ;

c) on dépose une électrode sur la surface dudit film de solution de polymère thermostable, en  
15 cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de l'électrode faisant face à ladite surface, de façon à obtenir un assemblage comprenant une membrane en polymère thermostable et ladite électrode ;

20 d) on sèche complètement ledit assemblage obtenu lors de l'étape c) ; puis

e) on décolle l'assemblage comprenant ladite membrane et ladite électrode du substrat.

2. Procédé selon la revendication 1, dans  
25 lequel, préalablement à l'étape a), un renfort est disposé sur ledit support.

3. Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel, à l'issue de l'étape a), on dispose un renfort au sein du film de solution de  
30 polymère thermostable.



4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel ledit renfort est disposé par laminage au sein du film de solution de polymère thermostable.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, de préparation d'un assemblage électrode - membrane - électrode (EME) constitué d'une membrane en polymère thermostable et de deux électrodes comprenant, en outre, à l'issue de l'étape e), les étapes suivantes :

10 f) on coule sur la face de l'assemblage, par la membrane, une solution d'un polymère thermostable, de façon à obtenir un film de solution de polymère thermostable ; puis

15 g) on sèche partiellement ledit film de solution de polymère thermostable par évaporation du solvant de ladite solution ;

20 h) on dépose une seconde électrode sur la surface dudit film de solution de polymère thermostable, en cours de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de la seconde électrode faisant face à la surface dudit film, de façon à obtenir un assemblage électrode - membrane en polymère thermostable - électrode ; puis

25 i) on sèche complètement ledit assemblage électrode - membrane - électrode obtenu lors de l'étape h) .

6. Procédé de préparation d'un assemblage électrode - membrane - électrode (EME), dans lequel on effectue les étapes suivantes :

30 a) on imprègne un renfort par une solution d'un polymère thermostable, de façon à obtenir un film

de solution de polymère thermostable renforcé et autosupporté ; puis

b) on sèche partiellement ledit film de solution de polymère thermostable renforcé et autosupporté, par évaporation du solvant de ladite solution ;

c) on dépose une électrode sur chacune des faces dudit film de solution de polymère thermostable, en cas de séchage, avant qu'il ne soit totalement sec, la face active de chacune des électrodes faisant face à chacune des surfaces dudit film ;

d) on sèche complètement ledit assemblage obtenu lors de l'étape c).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, réalisé en continu.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit polymère thermostable est un polymère échangeur d'ions, tel qu'un polymère conducteur protonique.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit polymère est choisi parmi les polyimides sulfonés, les polyéthersulfones sulfonés, les polystyrènes sulfonés et leurs dérivés sulfonés, les polyétheréthercétones sulfonés et leurs dérivés sulfonés, les polybenzoxazoles sulfonés, les polybenzimidazoles sulfonés, les polyparaphénylènes sulfonés et leurs dérivés sulfonés.

10. Assemblage comprenant au moins une électrode et une membrane susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 7 à 9.

11. Assemblage électrode - membrane - électrode susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9.

12. Pile à combustible comprenant au moins  
5 un assemblage électrode - membrane - électrode selon la revendication 11.

1 / 3

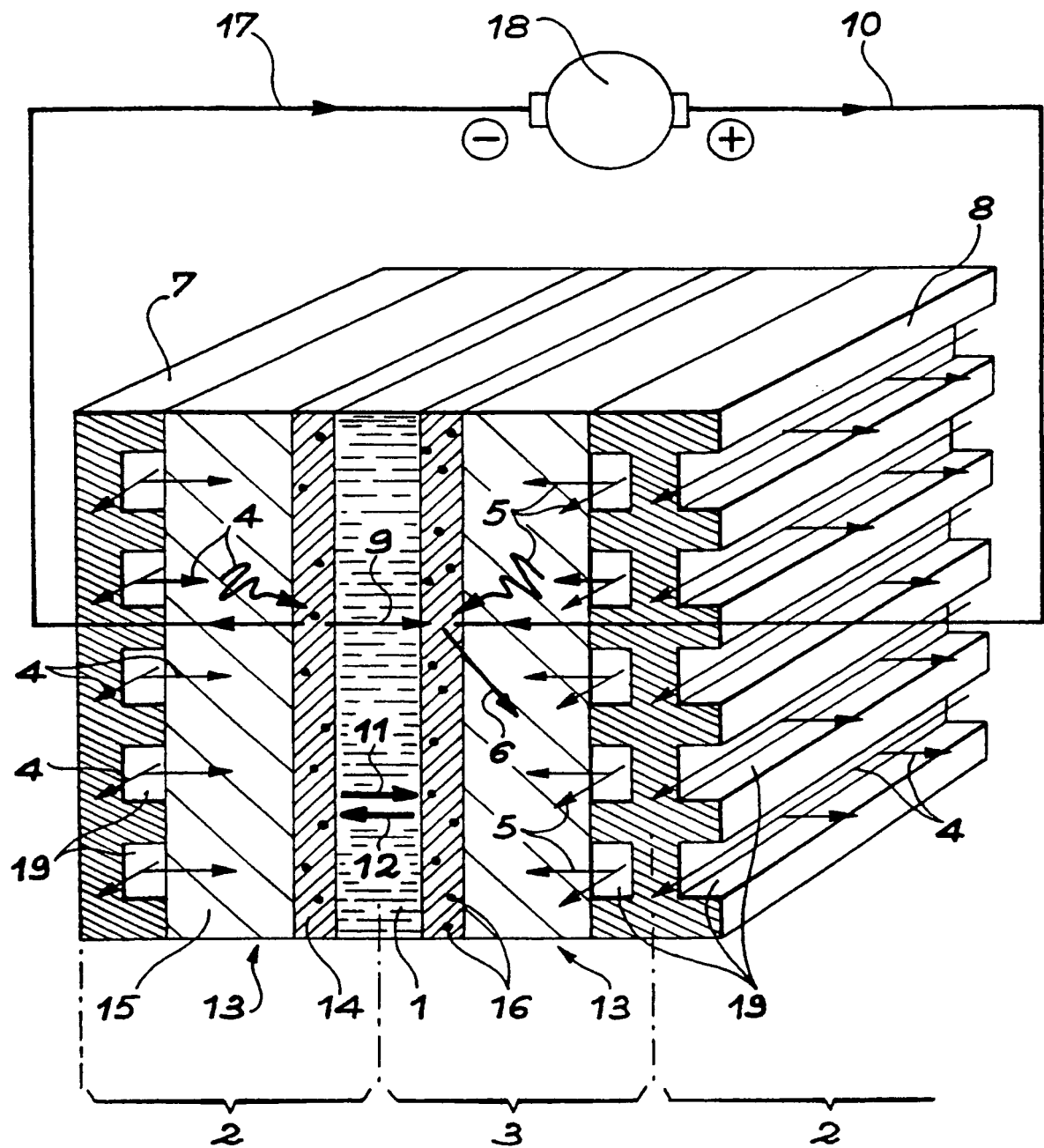


FIG. 1

2 / 3



FIG. 2

10 μm

3 / 3



FIG. 3

10 μm

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 01/00624

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 23919 A (HOECHST AG ; BOENSEL HARALD (DE); CLAUSS JOACHIM (DE); DECKERS GREG) 3 July 1997 (1997-07-03) page 10, last paragraph -page 11, last paragraph claims 1,4,7,16,18 ---	1,5,7-12
A	WO 97 23916 A (HOECHST AG ; CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE); DECKERS GREG) 3 July 1997 (1997-07-03) page 20, last paragraph -page 21, paragraph 2; claims 3,9,10 --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2001

Date of mailing of the international search report

22/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Appl. Application No

PCT/FR 01/00624

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 14, 2 October 1995 (1995-10-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 174986. KANEKO, MINORU ET AL: "Manufacture of electrode/ion exchanger and electrode/ion exchanger/electrode laminates" XP002154758 abstract -& JP 07 176317 A (SANYO ELECTRIC CO, JAPAN) 14 July 1995 (1995-07-14) -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 November 1995 (1995-11-30) & JP 07 176317 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 14 July 1995 (1995-07-14) abstract	1,5,8-12
A	WO 98 52732 A (DECKERS GREGOR ;MURATA MAKOTO (JP); YAMAMOTO TETSU (JP); HOECHST R) 26 November 1998 (1998-11-26) claims 1-6; examples 1,4	1,8-10
A	US 5 723 086 A (BAUER MICHAEL ET AL) 3 March 1998 (1998-03-03) claims 3,6,14,26,28 column 6, line 45 - line 58; example 1	1,5,8-12
A	US 6 001 500 A (WALL CRAIG MARSHALL ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) column 3, line 34 - line 58	5
A	WO 97 24777 A (UNIV NEW YORK) 10 July 1997 (1997-07-10) page 15, line 7 - line 12; claims 1,15	1,9
A	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 November 1997 (1997-11-14) cited in the application claims 1,17	9
A	US 5 599 639 A (OGATA NAOYA ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) claim 1	9
A	US 5 403 675 A (OGATA NAOYA ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) claims 1,3,4,11	9
A	DE 196 53 484 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25 June 1998 (1998-06-25) claims 1,6,7,17,20	1,9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00624

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9723919	A	03-07-1997	DE 19548421 A	11-09-1997
			AT 193159 T	15-06-2000
			BR 9612164 A	13-07-1999
			CA 2241022 A	03-07-1997
			CZ 9801959 A	11-11-1998
			DE 59605262 D	21-06-2000
			DK 868760 T	09-10-2000
			EP 0868760 A	07-10-1998
			ES 2148834 T	16-10-2000
			JP 2000503158 T	14-03-2000
			PL 327288 A	07-12-1998
			TW 387841 B	21-04-2000
			US 6197147 B	06-03-2001
WO 9723916	A	03-07-1997	DE 19548422 A	11-09-1997
JP 7176317	A	14-07-1995	NONE	
WO 9852732	A	26-11-1998	JP 11034083 A	09-02-1999
			EP 0983134 A	08-03-2000
US 5723086	A	03-03-1998	DE 4241150 C	01-06-1994
			WO 9414203 A	23-06-1994
			DE 59306542 D	26-06-1997
			EP 0672305 A	20-09-1995
			JP 8504293 T	07-05-1996
US 6001500	A	14-12-1999	AU 3376697 A	05-01-1998
			WO 9747052 A	11-12-1997
WO 9724777	A	10-07-1997	US 5989742 A	23-11-1999
			AT 193618 T	15-06-2000
			BR 9612305 A	13-07-1999
			CA 2241552 A	10-07-1997
			DE 69608702 D	06-07-2000
			DE 69608702 T	01-02-2001
			EP 0870341 A	14-10-1998
			US 6103414 A	15-08-2000
FR 2748485	A	14-11-1997	CA 2254086 A	13-11-1997
			DE 69702975 D	05-10-2000
			DE 69702975 T	22-03-2001
			EP 0897407 A	24-02-1999
			WO 9742253 A	13-11-1997
			JP 2000510511 T	15-08-2000
US 5599639	A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997
US 5403675	A	04-04-1995	WO 9424717 A	27-10-1994
DE 19653484	A	25-06-1998	WO 9828810 A	02-07-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 01/00624

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01M8/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 23919 A (HOECHST AG ;BOENSEL HARALD (DE); CLAUSS JOACHIM (DE); DECKERS GREG) 3 juillet 1997 (1997-07-03) page 10, dernier alinéa -page 11, dernier alinéa revendications 1,4,7,16,18 ---	1,5,7-12
A	WO 97 23916 A (HOECHST AG ;CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE); DECKERS GREG) 3 juillet 1997 (1997-07-03) page 20, dernier alinéa -page 21, alinéa 2; revendications 3,9,10 --- -/--	1-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juin 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/06/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

D'hondt, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 14, 2 octobre 1995 (1995-10-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 174986, KANEKO, MINORU ET AL: "Manufacture of electrode/ion exchanger and electrode/ion exchanger/electrode laminates" XP002154758 abrégé -& JP 07 176317 A (SANYO ELECTRIC CO, JAPAN) 14 juillet 1995 (1995-07-14) -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 novembre 1995 (1995-11-30) & JP 07 176317 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 14 juillet 1995 (1995-07-14) abrégé ---	1,5,8-12
A	WO 98 52732 A (DECKERS GREGOR ; MURATA MAKOTO (JP); YAMAMOTO TETSU (JP); HOECHST R) 26 novembre 1998 (1998-11-26) revendications 1-6; exemples 1,4 ---	1,8-10
A	US 5 723 086 A (BAUER MICHAEL ET AL) 3 mars 1998 (1998-03-03) revendications 3,6,14,26,28 colonne 6, ligne 45 - ligne 58; exemple 1 ---	1,5,8-12
A	US 6 001 500 A (WALL CRAIG MARSHALL ET AL) 14 décembre 1999 (1999-12-14) colonne 3, ligne 34 - ligne 58 ---	5
A	WO 97 24777 A (UNIV NEW YORK) 10 juillet 1997 (1997-07-10) page 15, ligne 7 - ligne 12; revendications 1,15 ---	1,9
A	FR 2 748 485 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 14 novembre 1997 (1997-11-14) cité dans la demande revendications 1,17 ---	9
A	US 5 599 639 A (OGATA NAOYA ET AL) 4 février 1997 (1997-02-04) revendication 1 ---	9
A	US 5 403 675 A (OGATA NAOYA ET AL) 4 avril 1995 (1995-04-04) revendications 1,3,4,11 ---	9
A	DE 196 53 484 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 25 juin 1998 (1998-06-25) revendications 1,6,7,17,20 -----	1,9

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**  
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No  
PCT/FR 01/00624

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9723919 A	03-07-1997	DE 19548421 A AT 193159 T BR 9612164 A CA 2241022 A CZ 9801959 A DE 59605262 D DK 868760 T EP 0868760 A ES 2148834 T JP 2000503158 T PL 327288 A TW 387841 B US 6197147 B	11-09-1997 15-06-2000 13-07-1999 03-07-1997 11-11-1998 21-06-2000 09-10-2000 07-10-1998 16-10-2000 14-03-2000 07-12-1998 21-04-2000 06-03-2001
WO 9723916 A	03-07-1997	DE 19548422 A	11-09-1997
JP 7176317 A	14-07-1995	AUCUN	
WO 9852732 A	26-11-1998	JP 11034083 A EP 0983134 A	09-02-1999 08-03-2000
US 5723086 A	03-03-1998	DE 4241150 C WO 9414203 A DE 59306542 D EP 0672305 A JP 8504293 T	01-06-1994 23-06-1994 26-06-1997 20-09-1995 07-05-1996
US 6001500 A	14-12-1999	AU 3376697 A WO 9747052 A	05-01-1998 11-12-1997
WO 9724777 A	10-07-1997	US 5989742 A AT 193618 T BR 9612305 A CA 2241552 A DE 69608702 D DE 69608702 T EP 0870341 A US 6103414 A	23-11-1999 15-06-2000 13-07-1999 10-07-1997 06-07-2000 01-02-2001 14-10-1998 15-08-2000
FR 2748485 A	14-11-1997	CA 2254086 A DE 69702975 D DE 69702975 T EP 0897407 A WO 9742253 A JP 2000510511 T	13-11-1997 05-10-2000 22-03-2001 24-02-1999 13-11-1997 15-08-2000
US 5599639 A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997
US 5403675 A	04-04-1995	WO 9424717 A	27-10-1994
DE 19653484 A	25-06-1998	WO 9828810 A	02-07-1998